Andrzej KRYGIEL
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

Sposób sterowania procesem technologicznym porowatych wyrobów spiekanych o zadanych własnościach

Głównym zadaniem inżynierii materiałowej jest wytwarzanie materiałów o własnościach z góry zadanych. Czynnikiem determinującym wybór tych własności jest przeznaczenie materiału. Metalurgia proszków za pomocą swych metod pozwala regulować w szerokim zakresie parametry fizyczne i chemiczne otrzymywanych materiałów. Między innymi metodami metalurgii proszków można otrzymywać wielofazowe kompozyty o nieosiąganych dotychczas właściwościach.

Jedną z metod, pozwalającą uzyskiwać dobre rezultaty, jest spiekanie porowatego szkieletu, a następnie nasycanie go odpowiednim metalem lub stopem metali dla otrzymania pożądanego kompozytu. Spieczony szkielet można scharakteryzować za pomocą różnych parametrów, z których najistotniejsze to porowatość i stopień spieczenia. Porowatość szkieletu decyduje o składzie chemicznym późniejszego kompozytu, a stopień spieczenia w znacznej mierze wyznacza własności fizyczne materiału. Na uzyskiwanie odpowiednio szerokiego zakresu porowatości spieku można wpływać poprzez stosowanie odpowiednich środków porotwórczych.

Opisana dalej metoda sterowania procesem technologicznym dla uzyskania zadanych wartości porowatości i stopnia spieczenia opiera się na czysto ilościowych zależnościach charakteryzujących proces spiekania przy użyciu środka porotwórczego i aktywatora spiekania. Metoda ta została opracowana przy okazji prac prowadzonych nad spiekaniem porowatych szkieletów wolframowych do nakładek stykowych typu W-CuSb, przeznaczonych

do próżniowych komór gaszeniowych [1,2]. Po zweryfikowaniu w warunkach laboratoryjnych wykazała swą przydatność przy opracowywaniu porowatych struktur. Uzyskane wyniki potwierdziły w pełni przedstawione dalej rozważania teoretyczne.

1. OPIS PROCESU TECHNOLOGICZNEGO

Opis matematyczny, który jest punktem wyjścia całego omawianego sposobu sterowania, został oparty na założeniu, aby jakość spieczenia szkieletu, określona przez stopień spieczenia, była uzależniona do parametrów dających się kontrolować w trakcie procesu, bez konieczności przerywania go.

Proces technologiczny porowatych szkieletów z użyciem środka porotwórczego i aktywatora spiekania składa się z czterech etapów:
- przygotowanie mieszanki proszków,
- prasowanie,
- redukcja lub rozkład środka porotwórczego,
- spiekanie.

Przedstawiony poniżej opis matematyczny procesu jest podzielony na poszczególne etapy i omówiony w kolejności ich następowania.

1.1. Przygotowanie mieszanki

W opisie przyjęto jako parametry początkowe gęstości d użytych składników mieszanki:
d_M - gęstość metalu tworzącego szkielet,
d_A - gęstość aktywatora spiekania,
d_{SP} - gęstość środka porotwórczego.

Indeksy M, A, SP są stosowane odpowiednio do metalu, aktywatora i środka porotwórczego w całym dalszym opisie.

W trakcie etapu przygotowania mieszanki następuje, po ustaleniu jej składu wagowego, mieszanie proszków do osiągnięcia homogenizacji. W efekcie uzyskuje się określoną masę G_1 mieszanki zawierającą wymagane ilości poszczególnych składników.

$$G_1 = G_M + G_A + G_{SP} \qquad /1/$$

Wygodnie jest wprowadzić zamiast mas G poszczególnych składników wielkości względne Z będące ich ułamkami wagowymi w mieszance:

$$Z_M = G_M/G_1 \qquad /2/$$

$$Z_A = G_A/G_1,$$

$$Z_{SP} = G_{SP}/G_1$$

Z zależności /1/ i /2/ wynika, że

$$Z_M + Z_A + Z_{SP} = 1 \qquad /3/$$

Parametry G_1, Z_M, Z_A i Z_{SP} są wielkościami wejściowymi do kolejnego etapu procesu.

1.2. Prasowanie

Na efekty prasowania ma wpływ wiele różnorodnych czynników związanych z własnościami fizycznymi proszków, zastosowaną matrycą, wielkością prasowanej kształtki: kształt ziaren i ich wielkość, tarcie pomiędzy ziarnami, tarcie między ziarnami a matrycą itp. Wszystkie te czynniki ujęto ogólnie jako parametry prasowania P_{pr}. Innym parametrem tego etapu jest ciśnienie prasowania N.

Po zakończeniu prasowania otrzymuje się wypraskę, którą można określić takimi parametrami jako objętość V_1 i porowatość P_w.
Ogólnie można stwierdzić ponadto, że:

$$V_1 = f/N, P_{pr}/$$

$$P_w = f_1/N, P_{pr}/$$

Objętość wypraski V_1 można wyrazić następująco:

$$V_1 = V_M + V_A + V_{SP} + V_{pw} \qquad /4/$$

gdzie V_{pw} - objętość porów pozostałych po prasowaniu.
Porowatość wypraski zgodnie z definicją jest stosunkiem objętości porów do objętości wypraski:

$$P_w = V_{pw}/V_1 \qquad /5/$$

Przy założeniu idealnego prasowania, czyli braku porów w wyprasce, wypraska ma objętość teoretyczną V_{1t}:

$$V_{1t} = V_M + V_A + V_{SP} \qquad /6/$$

Gęstość teoretyczna wypraski wynosi:

$$d_{1t} = G_{1t}/V_{1t}$$

Ponieważ

$$G_{1t} = G_M + G_A + G_{SP}$$

to

$$G_{1t} = G_1 \qquad /7/$$

$$d_{1t} = G_1/V_{1t}$$

Po wprowadzeniu w miejsce mas składników G ich ułamków wagowych Z otrzymuje się ostatecznie:

$$d_{1t} = \frac{1}{\frac{Z_M}{d_M} + \frac{Z_A}{d_A} + \frac{Z_{SP}}{d_{SP}}} \qquad /8/$$

Określenie porowatości wypraski na podstawie zależności /5/ jest praktycznie bardzo kłopotliwe. Z zależności /4/ wynika natomiast, iż

$$V_{pw} = V_1 - V_M - V_A - V_{SP}$$

czyli

$$V_{pw} = V_1 - V_{1t}$$

$$P_w = 1 - V_{1t}/V_1$$

Ponieważ

$$d_1 = G_1/V_1$$

w rezultacie otrzymuje się łatwe w zastosowaniu wyrażenie na porowatość wypraski:

$$P_w = 1 - d_1/d_{1t} \qquad /9/$$

1.3. Redukcja lub rozkład środka porotwórczego

Po zakończeniu prasowania następuje etap uzyskiwania dodatkowej porowatości. Dodatkową porowatość uzyskuje się dzięki zastosowanemu środkowi porotwórczemu. W zależności od jego rodzaju pory są wytwarzane w wyniku rozkładu termicznego środka, jego redukcji, odparowania bądź rozpuszczenia. Najlepsze wyniki są uzyskiwane gdy środek porotwórczy jest redukowany, ewentualnie ulega rozkładowi termicznemu. Przy założeniu, że reduk-

cja lub rozkład zachodzą do końca, uzyskuje się pewną wyjściową objętość porów V_{pp}.

$$V_{pp} = V_{pw} + V_{ps} \qquad /10/$$

gdzie:

V_{pp} - całkowita objętość porów po zakończonej redukcji /jest to równocześnie początkowa objętość porów przed spiekaniem/,

V_{ps} - objętość porów powstałych w wyniku redukcji lub rozkładu środka porotwórczego.

Objętość porów powstała w wyniku użycia środka porotwórczego zależy do rodzaju zastosowanego środka.

$$V_{ps} = xV_{SP} \qquad /11/$$

x - wielkość charakterystyczna dla użytego środka porotwórczego

$$0 \leqslant x \leqslant 1$$

x = 1, gdy środek porotwórczy ulega całkowitemu rozkładowi.

$$V_{pp} = V_{pw} = xV_{SP}$$

Objętość wypraski po redukcji można przedstawić następująco:

$$V_O = V_M + V_A + V_{pp} + V'_{SP} \qquad /12/$$

V'_{SP} - objętość środka porotwórczego pozostałego po redukcji.

Z zależności

$$V_{SP} = V_{ps} + V'_{SP}$$

wynika

$$V'_{SP} = /1-x/V_{SP} \qquad /13/$$

W trakcie etapu redukcji lub rozkładu termicznego środka porotwórczego nie następują zmiany objętości wypraski

$$V_O = V_1$$

W etapie tym zmienia się natomiast masa wypraski:

$$G_O = G_M + G_A + G'_{SP} \qquad /14/$$

G'_{SP} - masa środka porotwórczego pozostałego po redukcji

$$G'_{SP} = yG_{SP} \qquad /15/$$

y - wielkość charakterystyczna dla danego środka porotwórczego

$$0 \leq y < 1$$

y = 0, gdy środek porotwórczy ulega całkowitemu rozkładowi.
Przykładowo, dla używanych w trakcie badań środków porotwórczych NH_4HCO_3, MoO_3, WO_3 parametry charakterystyczne x i y wynosiły:

NH_4HCO_3	- x=1	y=0
MoO_3	- x=0,696	y=0,666
WO_3	- x=0,696	y=0,793

Można teraz zdefiniować maksymalną porowatość po redukcji - $P_{maks.}$

$$P_{maks.} = V_{pp}/V_0 \qquad /16/$$

Zgodnie z /10/

$$P_{maks.} = V_{pw}/V_1 + V_{ps}/V_1$$

$$P_{maks.} = P_w + P_s \qquad /17/$$

P_w - porowatość po prasowaniu

P_s - porowatość spowodowana użyciem środka porotwórczego

$$P_s = V_{ps}/V_1 \qquad /18/$$

Przekształcając ostatnie wyrażenie otrzymujemy w efekcie

$$P_s = xZ_{SP}d_1/d_{SP} \qquad /19/$$

Ogólnie

$$P_{maks.} = f_2/Z_{SP}, x, N, P_{pr}/$$

1.4. Spiekanie

W trakcie ostatniego etapu następuje, pod wpływem dostarczonej energii, zmiana objętości początkowej V_1. Mierzalnymi parametrami procesu są czas spiekania t_s i temperatura spiekania T_s. Parametry końcowe, czyli porowatość całkowitą P_c i stopień spieczenia b, można ogólnie przedstawić w postaci funkcji:

$$P_c = f_3/T_s, t_s, Z_{SP}, x, N, P_{pr}/$$

$$b = f_4/T_s, t_s, Z_{SP}, x, N, P_{pr}/$$

Miarą zmiany objętości V_1 jest skurcz objętościowy k

$$k = (V_1 - V_2)/V_1 \qquad /20/$$

$$k = 1 - V_2/V_1$$

V_2 - końcowa objętość spieku

Skurcz k jest efektem zmian porowatości. Z tego punktu widzenia maksymalną porowatość $P_{maks.}$ można inaczej zdefiniować jako odpowiednik maksymalnego możliwego skurczu objętościowego spieku $k_{maks.}$

$$P_{maks.} = k_{maks.}$$

Stosunek skurczu objętościowego k, jaki ma rzeczywiście miejsce w czasie spiekania, do maksymalnego możliwego skurczu k_{max} jest miarą spieczenia. Stopień spieczenia z definicji ma postać:

$$b = k/k_{maks.} \qquad /21/$$

Masa spieku nie ulega zmianie w trakcie spiekania, czyli

$$G_2 = G_0$$

Końcową objętość spieku można wyrazić następująco:

$$V_2 = V_M + V_A + V'_{SP} + V_{pc} \qquad /22/$$

V_{pc} - całkowita końcowa objętość porów w spieku

Porowatość całkowita spieku zgodnie z definicją wynosi

$$P_c = V_{pc}/V_2 \qquad /23/$$

Analogicznie do /9/ porowatość całkowitą można przedstawić w postaci zależności

$$P_c = 1 - d_2/d_t \qquad /24/$$

gdzie

$$d_2 = G_2/V_2$$

$$d_t = G_t/V_t$$

$$G_2 = G_t$$

$$V_t = V_M + V_A + V'_{SP}$$

Zależność pomiędzy wielkościami P_c, k i $k_{maks.}$ dana jest w postaci

$$P_c = (k_{maks.} - k) \big/ (1 - k) \qquad /25/$$

Uwzględniając /21/ otrzymuje się zależność wiążącą porowatość i stopień spieczenia

$$P_c = k_{maks.}/1 - b/ \quad /1 - bk_{maks.}/ \qquad /26/$$

Omówiony powyżej model procesu daje w efekcie powiązanie ze sobą najważniejszych parametrów spieku, tj. wielkości stopnia spieczenia i porowatości całkowitej, a także odniesienie ich do występujących w trakcie spiekania zmian objętości, która można kontrolować i sterować nimi.

2. OPIS METODY STEROWANIA

Przedstawiony opis matematyczny procesu otrzymywania spieku jest punktem wyjścia do opisu sterowania technologią tak, aby otrzymać zadane wartości porowatości całkowitej i stopnia spieczenia szkieletu.

2.1. Dane wejściowe

Technologowi znane są parametry proszków, których zamierza użyć do spiekania, zawartość aktywatora spiekania oraz końcowe wymiary spieku /objętość/. Używając oznaczeń przedstawionych w opisie matematycznym znaczy to, że znane są:

$$d_M,\ d_A,\ d_{SP},\ x,\ y,\ Z_A,\ V_2.$$

2.2. Założenia do projektowania technologii

Wielkości, które należy założyć, to:

P_c - projektowana wartość porowatości całkowitej spieku,

b_0 - minimalna, dopuszczalna z punktu widzenia wymaganych własności materiału, wartość stopnia spieczenia b,

k_0, k_1 - zakres wartości skurczu objętościowego k, który jest parametrem sterującym w procesie spiekania, możliwy do osiągnięcia i skontrolowania,

P_{w0}, P_{w1} - zakres wartości porowatości wypraski P_w.

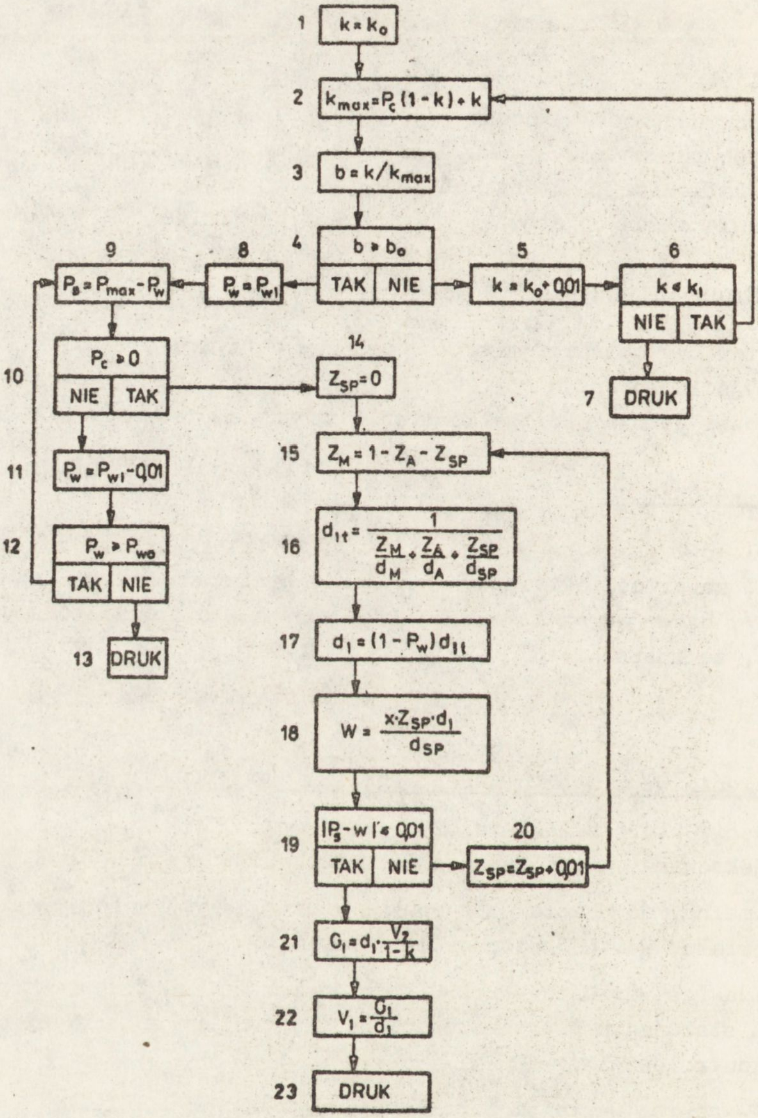
2.3. Projektowanie procesu technologicznego

Czynności podczas projektowania można przedstawić w postaci programu na maszynę matematyczną. Schemat blokowy programu przedstawiono na rys. 1.

Opis schematu blokowego

1 - przyjęcie założonej wielkości skurczu k_0,

2 - obliczenie skurczu maksymalnego $k_{maks.}$



Rys. 1. Schemat blokowy programu obliczania parametrów niezbędnych do sterowania procesem technologicznym porowatych wyrobów spiekanych

3 - obliczenie stopnia spieczenia b,

4 - porównanie obliczonego stopnia spieczenia b z założonym uprzednio b_0,

5 - w przypadku zbyt małej wartości b zwiększenie przyjętej wielkości skurczu k,

6 - porównanie przyjętej wielkości k z założoną dopuszczalną wielkością k_1,

7 - w przypadku przekroczenia zakresu skurczu k następuje zakończenie programu i wydruk przyczyny zakończenia,

8 - gdy obliczona wielkość b jest zgodna z założeniami-przyjęcie założonej wielkości porowatości wypraski P_{w1},

9 - obliczenie porowatości środka porotwórczego P_s,

10 - sprawdzenie, czy obliczona wartość P_s ma sens fizyczny,

11 - w przypadku ujemnej wartości P_s przyjęcie nowej wielkości P_w,

12 - sprawdzenie, czy nie został przekroczony zakres P_w,

13 - w przypadku przekroczenia zakresu P_w koniec programu i wydruk przyczyny zakończenia,

14 - jeżeli obliczona wielkość P_s ma sens fizyczny - przyjęcie początkowej wartości Z_{SP},

15 - obliczenie zawartości metalu Z_M,

16 - obliczenie gęstości teoretycznej wypraski d_{1t},

17 - obliczenie gęstości wypraski d_1,

18 - obliczenie zastępczej wielkości W równej porowatości środka porotwórczego,

19 - porównanie tak wyliczonej porowatości z porowatością obliczoną w punkcie 9,

20 - w przypadku różnicy między porowatościami większej od przyjętej zwiększenie wielkości Z_{SP},

21 - gdy obliczone wielkości porowatości różnią się dostatecznie mało - - obliczenie masy wypraski G_1,

22 - obliczenie objętości wypraski V_1,

23 - koniec programu i wydruk informacji niezbędnych do rozpoczęcia procesu technologicznego porowatego szkieletu.

2.4. Sterowanie procesem technologicznym

Praktyczne zastosowanie wyników obliczeń przeprowadzonych w poprzednim punkcie można przedstawić następująco:

a. Na podstawie znajomości Z_M, Z_A, Z_{SP} przygotowuje się odpowiednią mieszankę proszków.

b. Odmierza się masę G_1 mieszanki potrzebną do uzyskania żądanych parametrów spieku.

c. Obliczoną porowatość wypraski uzyskuje się w sposób pośredni. Znając objętość wypraski V_1, określa się na podstawie wymiarów matrycy używanej do prasowania, niezbędną wysokość wypraski h.

$$h = V_1/S$$

gdzie S - powierzchnia matrycy.

d. Wielkość skurczu objętościowego k, obliczona w trakcie projektowania, zapewnia uzyskanie zadanych parametrów spieku. Z wielkości tej należy przejść na możliwe do kontrolowania w trakcie procesu spiekania skurcze liniowe poszczególnych wymiarów kształtki.

Ogólnie skurcz objętościowy można przedstawić w postaci

$$k = 1 - a_2b_2c_2/a_1b_1c_1$$

gdzie: a_1, b_1, c_1 - wymiary liniowe przed spiekaniem,

a_2, b_2, c_2 - wymiary liniowe po spiekaniu.

Wprowadzając wielkość względnego skurczu wymiarów liniowych l otrzymuje się w efekcie wyrażenie

$$k = l_a + l_b + l_c - l_al_b - l_al_c - l_bl_c + l_al_bl_c,$$

gdzie:

$l_a = 1 - a_2/a_1$

$l_b = 1 - b_2/b_1$

$l_c = 1 - c_2/c_1$

W jednorodnych warunkach temperaturowych, co zostało stwierdzone w trakcie licznych prób, można w przybliżeniu założyć, że

$$l_a = l_b = l_c = l,$$

czyli

$$k = 3l - 3l^2 + l^3.$$

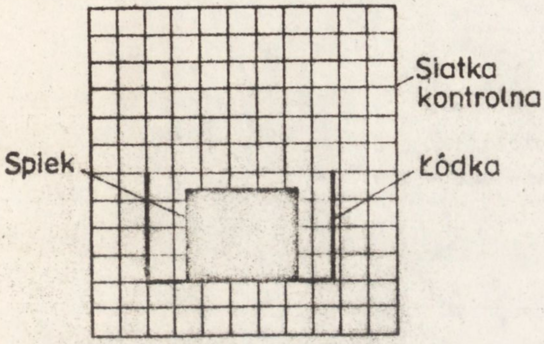
Ostatni człon wyrażenia jest praktycznie pomijalny dla wartości l mniejszych od 0,2.

Z tej zależności, przy znajomości k, można obliczyć wielkość l, czyli skurcz liniowy, po uzyskaniu którego materiał osiągnie zakład końcową objętość V_2. Jedną z możliwych metod ciągłego pomiaru wielkości skurczu liniowego jest metoda zastosowana i sprawdzona w praktyce, której zasadę przedstawiono na rys. 2.

Kształtka w trakcie spiekania obserwowana jest na matówce aparatu fotograficznego wyposażonego w teleobiektyw, na której umieszczono specjalną przezroczystą siatkę. Służy ona jako skala, na której na bieżąco mierzy się dwa wymiary liniowe spieku. W chwili, gdy osiągną one założoną

wielkość, wyliczoną na podstawie znanego l, proces spiekania ulega zakończeniu.

W ten sposób zakończony zostaje również cały proces technologiczny porowatego wyrobu spiekanego.



Rys. 2. Zasada ciągłego pomiaru wymiarów liniowych kształtki w trakcie procesu spiekania

WNIOSKI

Przeprowadzona w ramach niniejszej pracy analiza procesu spiekania metali porowatych pozwala na przedstawienie następujących wniosków ogólnych, możliwych do wykorzystania przy opracowywaniu nowych porowatych spieków i ich technologii.

1. Możliwe jest kontrolowanie procesu technologicznego spiekania wyrobów porowatych w trakcie jego trwania bez konieczności przerywania.
   Kontrola polega na ciągłym pomiarze liniowych wymiarów spieku i przerwaniu procesu z chwilą osiągnięcia założonych wielkości tych wymiarów.

2. Model matematyczny procesu technologicznego, będący punktem wyjścia omawianego sposobu sterowania, wiąże ze sobą takie parametry spieku, jak porowatość całkowita, stopień spieczenia i skurcz objętościowy, co umożliwia uzyskanie w sposób kontrolowany zadanych parametrów spieku.
   Na podstawie modelu opracowano algorytm sterowania technologią.

3. Przydatność przedstawionego sposobu sterowania sprawdzono na próbkach materiałów typu W-CuSb, Mo-Cu, Mo-W-Cu. Przeprowadzone próby potwierdziły zgodność wyników z założeniami, jak również umożliwiły wydatne skrócenie czasu potrzebnego do uzyskania pożądanych rezultatów.

4. Przydatność opracowanego sposobu sterowania byłaby szczególnie duża przy pracach nad technologiami nowych porowatych wyrobów spiekanych.

5. Istnieje możliwość zastosowania przedstawionej metody przy produkcji spiekanych materiałów porowatych pod warunkiem. konstrukcyjnego rozwiązania sposobu kontroli wymiarów liniowych spiekanych wyrobów w trakcie procesu produkcyjnego.

/Tekst dostarczono 5.VII.1984 r./

LITERATURA

1. Bziawa K., Senkara J.: Mat. Elektroniczne nr 2, 50, 1980

2. Bziawa K., Krygiel A., Senkara J.: Mat. Elektroniczne nr 1, 7, 1982